

Pécsi Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Általános és Fizikai Kémia Tanszék

**1,4-BENZOKINON-SZÁRMAZÉKOK REDOXI-
ÉS FOTOKÉMIAI SAJÁTSÁGAI**



Témavezető: Dr. Ósz Katalin

Készítette: Jenei Laura Barbara

Pécs, 2020.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. Az 1,4-benzokininok tulajdonságai, származékai	3
1.2. Az 1,4-benzokininok fotokémiája	3
1.3. 1,4-benzokinin-származékok reakciója hidrogén-peroxiddal:	4
1.3. Ciklikus voltammetria	6
1.4. Átfolyásos akkumulátor (Flow battery)	8
1.5. Spektrofotométer, mint fotoreaktor.....	10
2. Kísérleti módszerek	12
2.1. Felhasznált vegyszerek	12
2.2. Alkalmazott mérési módszerek.....	13
2.2.1. UV-látható spektrofotometria	13
2.2.2. Ciklikus voltammetria	13
3. Eredmények és értékelésük	14
3.1. Az 1,4-benzokinin-származékok spektrumának a vizsgálata, valamint a fotokémiai bomlásuk	14
3.2. A hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakció kinetikájának a vizsgálata	17
3.3. Az 1,4-benzokinin-származékok redoxisajátságai vizes oldatban	24
4. Összefoglalás	27
5. Köszönetnyilvánítás:	28
6. Irodalomjegyzék	29

1. Bevezetés

Életünket jelentősen befolyásolja a környezetünkben kinyerhető energia mennyisége és minősége, mely származhat a korlátozott mennyiségben előforduló fosszilis energiahordozókból, vagy a korszerűbb megoldást jelentő megújuló energiaforrások kiaknázásából.

Napjainkban az egyre növekvő igény szint miatt kulcsfontosságúvá vált a megfelelő energiaellátás, aminek következtében a környezetszennyezés mértéke is nő, emiatt egyre fontosabbá válik a környezetbarát energiaforrások kihasználhatóságának maximalizálása. A megújuló energiaforrások (nap-, víz-, szél-, geotermikus energia és biomassza) közül azon kutatás, amelybe szakdolgozatom kapcsán betekintést nyertem, végsősoron a napenergia lehetséges hasznosítására irányul.

A napfény kémiai energiává történő átalakítására létrehozott átfolyós galvánelektrodekat fejlesztő kísérletek az elmúlt években kedvelt kutatási témává tették a kinonokat, mint oldott állapotú energiatárolókat, amelyek reverzibilis elektrokémiai tulajdonságaiknak, vizes közegben történő alkalmazhatóságuknak és könnyen, szubsztituensekkel változtatható fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően alkalmasnak bizonyultak a feladatra. A kinonok jól használhatók elektrontranszfer folyamatokban, ugyanis reverzibilisen hidrokinonná redukálódnak kételektronos, kétprotonos folyamatban. [1]

A fényenergia elektromos árammá alakításának ígéretes eszközei lehetnek a kinontartalmú újratölthető akkumulátorok, amelyek a kinonok redoxitulajdonságait hasznosítják. A napenergiát közvetlenül elektromos árammá átalakító bioelektrokémiai cellákban a természetben lejátszódó fotoszintézist véve alapul, használtak először 1,4-benzokinon-származékot redoximediátorként. [2]

A kinonszármazékok biológiai rendszerek folyamataiban (pl.: fotoszintézis, terminális oxidáció) is előforduló, az elektrontranszportban fontos szerepet betöltő vegyületek. Vizes közegben jelentős fotoreakciójuk ideális termékei a hidrokinon és az oxigén, mely reakció magában foglalja a vízbontás egyik részfolyamatát, amelynek során melléktermékként hidroxikinon keletkezik. Újszerű és az utóbbi időben nemcsak kitűnő fizikai tulajdonságai, hanem költséghatékonysága miatt is kedvelté vált kutatási terület a kinonok vizes oldatát felhasználó átfolyós galvánelektrode (flow battery), mivel az áramtermelése a fentebb említett fotokatalizált kinon/hidrokinon átalakuláson alapul. A cella tulajdonságainak javítása is viszonylag egyszerű, mert a kinonok szelektív funkcionálisításával a kinon vízoldhatóságát, a feszültséget, az

elektrodreakció sebességét és a cella energiasűrűségét is befolyásolhatjuk.^[3] A vizes közegben oldott kinonszármazékok jelentős fényérzékenységből kiindulva feltételezzük, hogy a megfelelő vegyület/vegyületek alkalmazásával és megfelelő megvilágításával a cellahatékonyság növelhető lenne, vagy akár a cella teljes mértékben fénnel tölthetővé válna.

Az elvégzett mérések nagyobbik részének esetleges újdonságértéke az lehet, hogy a reakcióelegyben történő változásokat – melyek vizsgálatánál ezidáig inkább az elektrokémiai műszerek élveztek elsőbbséget – teljes mértékben egy adott műszer (spektrofotométer) segítségével vizsgáltam.

Egy diódasoros spektrofotométerben erős, állandó intenzitású és spektrumú fény halad át a mintán, amely a megszokott detektáláson kívül felveti annak a lehetőségét, hogy a műszert mint fotoreaktort is alkalmazzuk. Így egyszerre iniciálhatunk fotoreakciót és ezzel párhuzamosan a változást is követhetjük a mintában. Az alkalmazás előtt bizonyos paramétereket tisztázni kell, de amennyiben a műszer pontos fizikai tulajdonságai ismertek, a kísérleti módszer nem igényel különösebb korrekciót.^[4,5]

Szakdolgozatomban a különböző elektronszívó és elektronküldő szubsztituensekkel ellátott 1,4-benzokinon-származékok redoxi- és fotokémiai sajátságainak meghatározását célul kitűző mérésorozat eredményeit szeretném egy még nem vizsgált származékkal bővíteni.^[6] A korábban publikált kutatási eredmények alapján az 1,4-benzokinonok redoximediátorként történő felhasználásának lehetőségét az adott származék számos tulajdonsága befolyásolja. A feltárt tulajdonságok arra ösztönöznek, hogy az optimális származék megtalálásának érdekében a lehető legkülönbözőbb szubsztituenseket tartalmazó kinonok adatait megmérjük és rendszerezzük.

1.1. Az 1,4-benzokinonok tulajdonságai, származékai

A kinonok konjugált kettőskötésrendszert tartalmazó dion szerkezetű szerves vegyületek, konjugált kromofór csoportokat ($-C=C-$ és $-C=O$) tartalmaznak, kémiájuk sok közös vonást mutat az α,β -telítetlen ketonokéval. Előállításuk általában valamilyen aromás vegyületből, a benzokinon esetén fenolokból, dimetoxibenzolból történik. [7]

σ , π és n típusú molekulapályákkal rendelkeznek, ezek foton általi gerjesztés hatására különböző energiaállapotokba kerülnek. A $\pi-\pi^*$ átmenet abszorpciós sávja az UV-tartományhoz, míg az $n-\pi^*$ átmenet abszorpciós sávja a látható fény hullámhossztartományához rendelhető. A $\sigma-\pi^*$ átmenetnek megfelelő abszorpciós sáv az UV-tartományban helyezkedik el, számunkra kevésbé érdekes, mivel fotokémiai reakciókban nincs meghatározó szerepe.

A benzokinonnak és származékainak jelentős a fotokémiája, mely nagy mértékben függ a közegtől. Az 1,4-benzokinon telített (kb. $0,125 \text{ mol/dm}^3$) vizes oldata mind savas, mind semleges közegben bomlékony, de ha az oldatot sötétben készítjük és tároljuk, akkor spektrofotometriai szempontból stabil. Nagyobb pH-n egyre kevésbé inert a rendszer. Az 1,4-benzokinon redukált formája az 1,4-hidrokinon semleges és savas oldatban stabilis vegyület, lúgos közegben azonban oxigén hatására kinonná oxidálódik. Az 1,4-benzokinon oxidált származéka a – benz-1,2,4-triol – igen kevésbé inert vegyület, még erősen savas oldatban is molekuláris oxigén hatására hamar 2-hidroxi-1,4-benzokinonná alakul. [8]

1.2. Az 1,4-benzokinonok fotokémiája

A kinonok fotokémiája a szinglett állapotból gyors spinváltó átmenet során kialakuló triplett állapotnak köszönhető. A gerjesztés során szinglett állapot alakul ki, ennek során két reakció megy végbe. Az egyik, amikor a gerjesztett szinglett állapotban lévő molekulák egy része a legkisebb energiájú gerjesztett állapotba megy át, ennek következménye a közvetlenül kialakuló hidrokinon. A másik lehetőség, amikor a gerjesztett szinglett állapotból spinváltó átmenet (*intersystem crossing*) hatására triplett állapot alakul ki, ebből azonos mértékben hidroxiki-kinon és hidrokinon lesz. [9]

Vizes közegben a triplett állapot élettartama kevesebb, mint $0,5 \mu\text{s}$, az átalakulás kvantumhasznosítási tényezője megközelíti az 1-et. [10] Az 1,4-benzokinon fotokémiai reakcióit vízben először a 20. század elején kezdték vizsgálni. A kísérletek azt mutatták, hogy az anyag részben közvetlenül 1,4-hidrokinonná, részben benz-1,2,4-triolon keresztül 1,4-hidrokinonná

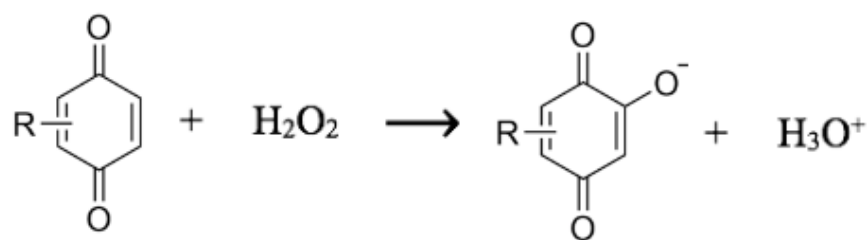
és 2-hidroxi-1,4-benzokinonná alakul. Az erőteljesen oxidáló tulajdonságú triplett kinon elméletileg képes a víztől két hidrogénatom elvonására, így alakulva hidrokinonná, oxigén felszabadulása közben. ^[11,12] Kutatásunkban az előzőekben leírt kinon/hidrokinon átalakulás oxigén felszabadulása közben, fényhasznosítás szempontjából a kedvező reakció.

A végtermékeket pontosan azonban sokáig nem vagy hibásan határozták meg (több kutatásban is H₂O₂ keletkezését írták le), végül Lente és Espenson kísérlete bizonyította az oxigén képződését a fotolízisben. 2,6-Diklór-1,4-benzokinont vizsgáltak, az oldatban az oxigénfejlődés lehetőségét oxigénmérő elektróddal mérték, amely azt mutatta, hogy a fotoreakció kezdeti szakaszában az oxigén koncentrációja gyorsan nőtt, majd a telítés elérése után kibuborékolt az oldatból. További termékek a 2,6-diklór-1,4-hidrokinon és a 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinon, termékarányuk 1:0,52 volt. A kvantumhasznosítási tényező 2,6-diklór-1,4-hidrokinonra 0,98, 2,6-diklór-3-hidroxi-1,4-benzokinonra 0,52, a 2,6-diklór-1,4-benzokinon bomlására nézve pedig 1,5. A fotoreakcióban keletkezett 2,6-diklór-1,3,4-trihidroxi-benzol redukálja a kinont, ez okozza az 1-nél nagyobb kvantumhasznosítási tényezőt. ^[4]

A folyamatok feltehetőleg az összes egyszerűbben szubsztituált kinonra igazak.

1.3. 1,4-benzokinon-származékok reakciója hidrogén-peroxiddal:

Benzokinonokból hidrogén-peroxidos oxidációval hidroxi-kinonok keletkeznek:



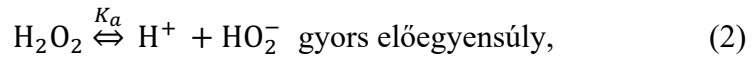
1. ábra: Kinon reakciója hidrogén-peroxiddal

A mechanizmus feltárására irányuló kísérletekben több származékra is bebizonyosodott, hogy a kinetika elsőrendű a kinonra és a hidrogén-peroxidra, negatív elsőrendű hidrogénionra nézve. Ezt a különböző hidrogén-peroxid-koncentrációval történő oxidáció közben vizsgált

származékok kinetikai görbéinek illesztésével meghatározott látszólagos sebességi együttható (k_{ψ_1}) segítségével lehet megadni:

$$v = k_{\psi_1}[\text{QR}] = k_1 \frac{[\text{QR}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}, \text{ ebből } k_1 = k_{\psi_1} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (1)$$

Ezen összefüggés alapján kiszámolták több, különbözően szubsztituált származék k_1 értékét. A meghatározott sebességi egyenletre (1) és a meghatározott mechanizmusra, mely szerint a deprotonált hidrogén-peroxid az aktív oxidáló ágens ^[13], magyarázatot ad az alábbi összefüggés:

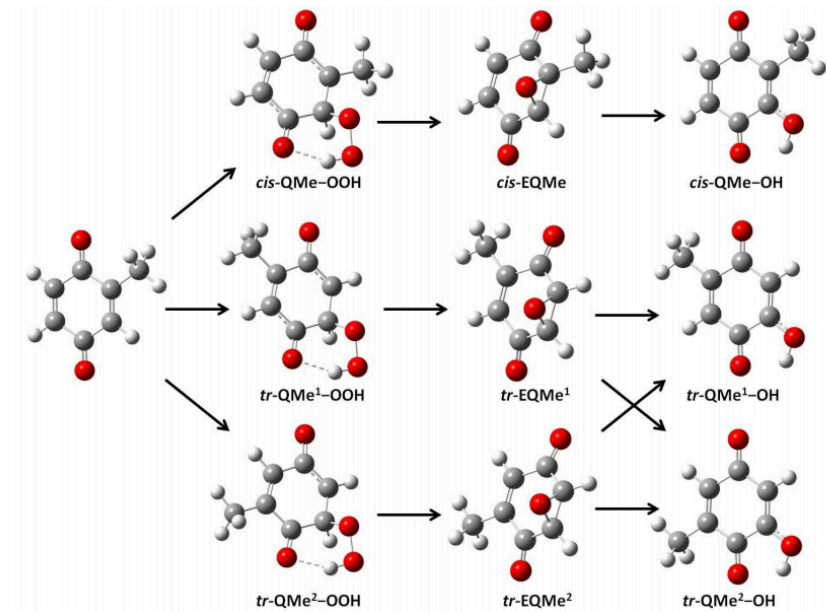


ahol
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (3)$$

ekkor $\text{QR} + \text{HO}_2^- \xrightarrow{k_b} \text{QR-OH} + \text{OH}^-$ a sebességhatározó lépés, melynek sebességi együtthatója (k_b):

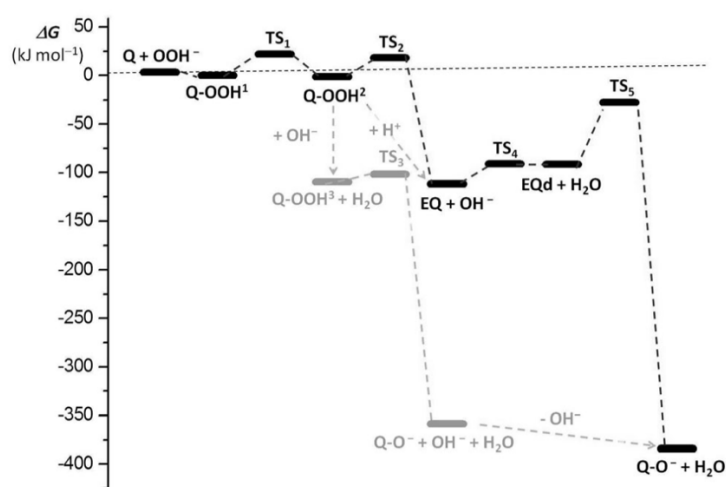
$$k_b = \frac{k_1}{K_a} \quad (4)$$

A benzokinon hidrogén-peroxiddal történő reakciója során a szubsztituált gyűrű esetén felmerül a kérdés, hogy melyik szénatomra kerül a hidroxidion. A lehetséges kapcsolódási helyeket a 2. ábra szemlélteti:



2. ábra: 2-metil-1,4-benzokinon H_2O_2 -dal történő oxidációjának köztitermékei és lehetséges végtermékei ^[14]

Mivel a kísérletekből (spektrofotometria, NMR, MS) nem lehetett megállapítani, hogy a gyűrű hányadik szénatomjára lépett be a hidroxidion, a mechanizmus további vizsgálatát DFT (*density functional theory*) számolásokkal végezték el. A számítások alapján a kinon és hidrogén-peroxid reakciója nem eredményezett terméket, ellenben a deprotonált H₂O₂-dal több adduktum is képződött (Q-OOH¹: a gyűrű C1 atomjához koordinálódik a HO₂⁻; Q-OOH²: a gyűrű C2 atomjához koordinálódik a HO₂⁻). A hidroxiki-kinon kialakulására több lehetséges útvonal (3. ábra) is felmerült.



3. ábra: A hidroxiki-kinon kialakulás lehetséges útvonalainak szabadentalpia-változása (ΔG)

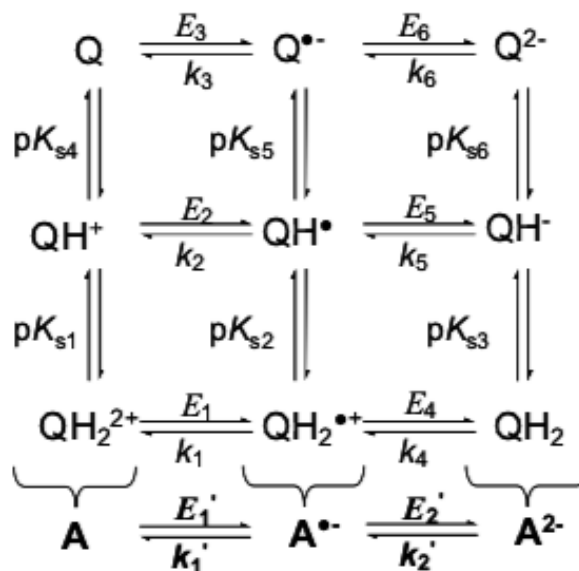
1.3. Ciklikus voltammetria

Dolgozatom egyik alkalmazott módszere a ciklikus voltammetria, ezért ennek elméleti hátterét röviden ismertetem. A ciklikus voltammetria a potenciállenőrzött voltammetriás eljárások egyike, kedvelt módszer az elektroanalitikai vizsgálatok között.^[15] Kitűnően alkalmazható redoxirendszerek mechanizmusának vizsgálatára. A mérés folyamán a potenciálpásztázás irányát adott potenciálértéknél, meghatározott idő elteltével visszafordítják, ennek következtében a munkaelektrodon addig lejátszódó elektródfolyamat ellentéte valósulhat meg. A pásztázás során mért áramot a munkaelektrod potenciáljának függvényében ábrázolva kapjuk a voltammogramot. Az alkalmazott potenciáltartomány függ a vizsgált rendszer

redoxipotenciáljától. A pozitív pásztázás során oxidáció játszódik le, és ennek megfelelően anódos áram észlelhető. Egy bizonyos idő elteltével az oxidálható ionok koncentrációja az elektród felületén nullára csökken, ez azonban nem jelenti az anódos áram nullára csökkenését. Az ilyenkor mért áram a diffúziós határáram. Az elnevezés arra utal, hogy az elektródreakció ilyenkor diffúziókontrollált. Az áram potenciálnövekedés hatására bekövetkező kezdeti növekedése, és az ezt követő, az elektroaktív anyag lokális elfogyása miatti csökkenés együttesen alakítja az észlelt anódos áramcsúcsot. A pásztázás irányának megfordítása után egészen addig észlelhető anódos áram, amíg az elektródpotenciál kellően negatív nem lesz ahhoz, hogy túlsúlyba kerüljön a redukció, ezt a katódos áram megjelenése jelzi, melyet szintén egy áramcsúcs jellemez. A voltammogramok fontos paraméterei a csúcsáramok (i_{pa} ; i_{pc}) és a hozzájuk tartozó potenciálértékek (E_{pa} ; E_{pc}).

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ értékéből és i_{pa}/i_{pc} arányából a folyamat reverzibilitására lehet következtetni.

Ha $\Delta E_p \approx 0,059/n$ (ahol n a részt vevő elektronok száma) akkor a folyamat megfordítható, ha pedig $\Delta E_p > 0,059/n$, a reakció irreverzibilis. Hasonlóan reverzibilis redoxipár esetén $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ az arány azonban változhat, ha az elektródreakció mellett esetleg kémiai reakció is végbemegy. Minél irreverzibilisebb a folyamat, annál kisebb lesz i_{pc} értéke a fordított pásztázáskor.



4. ábra: Az 1,4-benzokininok redukciós mechanizmusát szemléltető kilenctagú négyzetes séma [6]

A 4. ábrán látható diagram függőleges oszlopai egy-egy egyelektronos reakciónak felelnek meg, melyek sebességi együtthatói k_1' és k_2' , redoxipotenciáljai pedig E_1' és E_2' .

1.4. Átfolyásos akkumulátor (*Flow battery*)

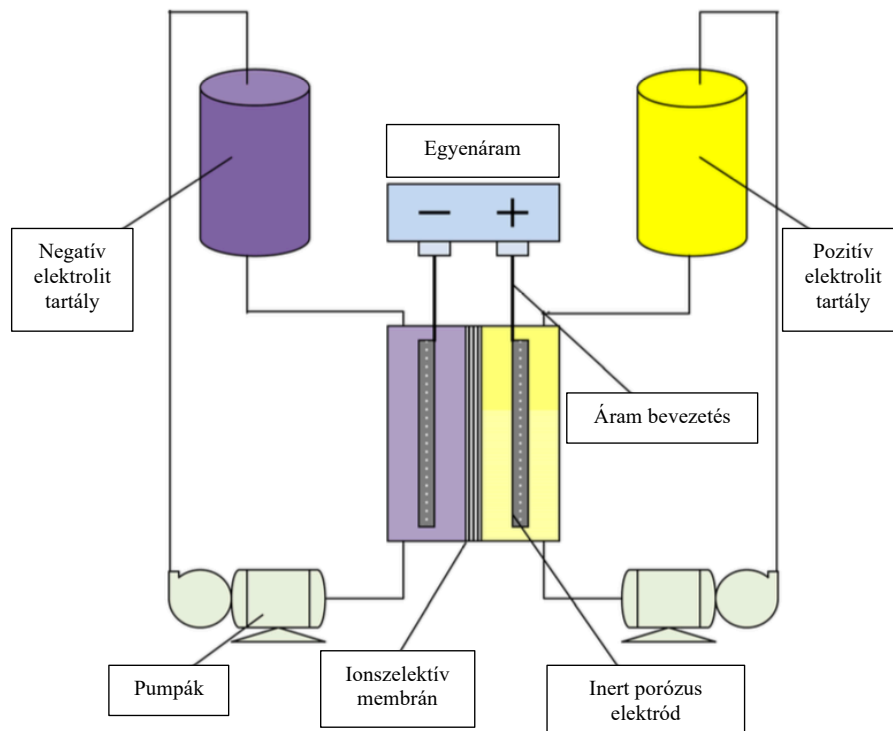
Az elektrokémiai energiatároló rendszerek közvetlen átalakítást biztosítanak kémiai és elektromos energia között, ebből kifolyólag alkalmasak különféle forrásokból származó villamos energia tárolására. További előnyeik, hogy nem igényelnek különleges elhelyezési körülményeket, ellentétben a szivattyúzott hidraulikus vagy sűrített levegős rendszerekkel.

Változtatható teljesítményüknek köszönhetően alkalmazhatóságuk néhány kWh-tól több MWh-ig terjed. Válaszidejük a milliszekundumos tartományba esik, így párhuzamosan használhatók energiaminőség és energiagazdálkodás kezelésére, mindemellett működtetésük környezetbarát körülmények között valósítható meg.

1. táblázat: Különböző energiatárolók néhány műszaki jellemzőjének összehasonlítása ^[16]

Technológia	Teljesítmény	Kisülés időtartama (h)	Tőkeköltés (\$/kWh)	Egy ciklus költsége (\$/kWh)	Élettartam (év)
Ólomakkumulátor	kW-tól 10 MW-ig	0,1-4	350-1500	0,4-1	5-10
Lítiumion-akkumulátor	kW-tól 100 MW-ig	0,1-1	850-5000	0,3-1	5-10
Átfolyásos redox akkumulátor	kW-tól 100 MW-ig	1-20	180-250	0,06-0,2	>10

A redoxielven működő folyadékáramos akkumulátor (RFB, 5. ábra) rendkívül hatékony energiatároló technológia, amely különböző oldható vegyületek redoxitulajdonságait/állapotait használja fel töltési/kisütési célokra.



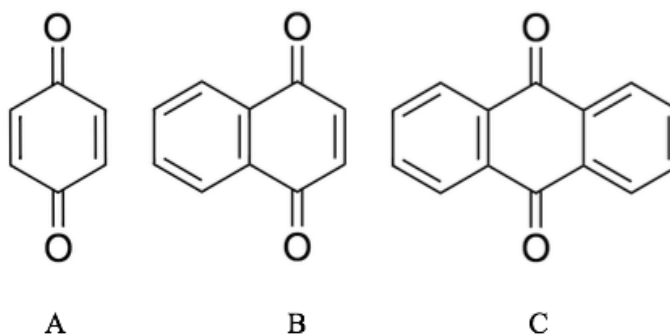
5. ábra: Egyszerű RFB séma

A félcellák elektrolitjait, amelyek a kémiai energiát oldott állapotú reagensek formájában tárolják, külön tartályokból pumpálják az inert elektródokhoz, ahol az elektrontranszfer reakciók zajlanak. Általában ioncserélő membránokat alkalmaznak a két félcellás elektrolit és az elektródok elválasztására. Külső áramforrás hatására az egyes redoxipárok a megfelelő töltött formává alakulnak, ha feszültség alá helyezzük a csatlakozókat elektronáramlás indul meg a redoxipárok között és a kémiai energiából elektromos energia válik. Következésképpen az energiát az oldatok tárolják, a rendszer kapacitását az aktív redoxipárok koncentrációja és az oldat térfogata határozza meg. ^[17]

Bár a koncepció közel 50 éves, általános kereskedelmi forgalomba ezidáig csak a Skyllas-Kazacos és munkatársai által feltalált vanádium RFB került. ^[16]

Az RFB és az üzemanyagcellák közötti lényeges megkülönböztető tulajdonság, hogy az elsöben az elektrokémiai folyamatok visszafordíthatók, újratölthetők anélkül, hogy az elektroaktív anyagot cserélni kellene.

A biológiai rendszerekben a kinonok három fő típusa található, melyek a benzokinin, a naftokinin és az antrakinon származékai:



6. ábra: (A) benzokinon; (B) naftokinon; (C) antrakinon szerkezete

A metabolikus jelentőségű kinonokban mindig található terpenoid oldallánc (ubikinonok, plasztokinonok, K-vitaminok). Általánosságban a lipofil kinonok az elsődleges anyagcserében, míg a hidrofílebb vegyületek a másodlagos anyagcserefolyamatokban vesznek részt. ^[18] A fotoszintézisben a plasztokinon, illetve a fillokinon (K₁-vitamin), a mitokondriális elektrontranszportban az ubikinon, légzési elektrontranszportláncban az ubikinon és menakinon játszanak fontos szerepet.

A kinonszármazékot alkalmazó bioelektrokémiai cellák működésének alapját a fotoszintézis adja. A fotoszintézis Z-sémáját két fotorendszer építi fel, ezeket elektrontranszportlánc köti össze, mely működésének alapját a plasztokinon két elektron és két proton hatására plasztokinollá történő redukciója adja. Az alapötlet nyomán mesterséges körülmények között megteremtik a reakció lejátszódásának feltételeit, a biológiai folyamatokhoz hasonlóan valamilyen kinonszármazékot, mint a redoximediátort alkalmazva. ^[19]

1.5. Spektrofotométer, mint fotoreaktor

A spektrofotometria, mint kísérleti technika a kémiában egy általánosan használt módszer. Nem tartozik a különlegesen bonyolult, vagy egyedi műszerek közé, bármely labor általános tartozéka a spektrofotométer, melyet különféle célokra használnak, például mennyiségi meghatározásra, reakciókinetikai mérésekre.

Egy diódasoros spektrofotométerben intenzív, vezérelhető polikromatikus fény halad át a mintán, mely akár egy fotokémiai reakció indukálására is alkalmas. Emiatt adódhatnak kísérlet közben váratlan jelenségek, például fényérzékeny rendszerben az abszorpció nyomán fotoreakció játszódik le. Ha az ehhez hasonló folyamatokat esetleg nem ismerik fel egy mérés folyamán, az adatok kiértékelése hamis/hibás eredményt ad. Másrészt viszont ez a tulajdonság előnyünkre fordítható, kontrollált körülmények között kihasználható. Fábián és Lente specifikusan ezt vizsgáló kísérletei során bebizonyította, hogy a spektrofotométer kitűnően használható fotoreaktorként.^[20] A diódasoros spektrofotométer fényforrása egy deutérium- és egy halogénlámpa, a legtöbb műszerben lefedi a 190-1100 nm-es spektrumot. A detektor viszonylag kicsi érzékenysége miatt a lámpák fényintenzitása nagy, bár ez az idő előrehaladtával csökken, a készülékek szoftvere biztosítja számunkra a körülbelüli monitorozását. A fotonfluxus pontos kísérleti meghatározása után kvantitatívan vizsgálható a fotoreakció mértéke.

Érdemes megjegyezni, hogy az ilyen jellegű kísérletekben nincs módunk az elsődleges fotokémiai reakciók nyomon követésére, mivel ezek élettartama nagyságrendekkel kisebb, mint a spektrofotométer adatgyűjtési sebessége, a fotokémiai úton kiváltott reakciók előre haladását azonban kiválóan vizsgálhatjuk vele. A küvettán áthaladó fény intenzitása kis ötletességgel (legegyszerűbben a Lambert-Beer-törvényből kiindulva) változtatható (több küvetta egymás után helyezése, szűrő használata stb.), a mintát reakcióba vivő tulajdonságai a folyadékban azonban rétegenként eltérnek. Ez hibás és reprodukálhatatlan mérési eredményekhez vezet. A reakcióelegyek folyamatos, határozott kevertetésével könnyedén kiküszöbölhető a fotoreakció térbeli inhomogenitása és ennek hatása a mért adatokra.^[20]

2. Kísérleti módszerek

2.1. Felhasznált vegyszerek

A szilárd, analitikai tisztaságú 1,4-benzokinon és származékai az Alfa Aesar és a Sigma-Aldrich cégektől származnak. A mérésekhez használt kinon-törzsoldatok koncentrációja $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ volt, melyet az oldott anyag tömege és az oldat térfogata alapján számítottunk ki. A származékok vízdoldhatóságát a szubsztituensek befolyásolják, az általam legtöbb méréshez használt 2-*terc*-Bu-1,4-benzokinon gyenge vízdoldékonysága miatt az oldatokat ultrahangos fürdő segítségével készítettük, a teljes oldódáshoz a szilárd kristályok méretétől függően 100-125 perc volt szükséges. A kinonoldat fényérzékenysége miatt az oldatot tartalmazó mérőlombikot alufóliával teljesen bevontuk, ezzel minimalizálva a fénnel érintkezést. Minden mérésorozat előtt felvettük a törzsoldat spektrumát és abban az esetben, ha a két mérés között eltelt idő vagy elnyelt fény mennyiség legalább 10% eltérést okozott a spektrumban, új törzsoldatot készítettünk. A mérések alapján egy megfelelően sötétített mérőlombikban az oldat 1 napig használható jelentős reaktánsfogyás nélkül. Az ennél tovább tárolt oldatban a reaktáns kis részben elbomlik, de a második és harmadik napon mért használatlan törzsoldat spektrumában még nincs jelentős változás a friss oldathoz képest.

A $0,3 \text{ m/m\%}$ -os H_2O_2 -törzsoldat készítéséhez felhasznált $30 (+2; -0,5) \text{ m/m\%}$ -os hidrogén-peroxid oldat a Szkarabeusz Laboratóriumi, Vegyipari és Kereskedelmi Kft-től származik. A H_2O_2 üveg tárolóedényben mérhető bomlékonysága miatt naponta új oldatot készítettünk.

A kísérletek egy részét pufferelt közegben végeztük, ehhez foszfátpuffert ($\text{p}K_{s2} = 7,20$) használtunk, amit szilárd $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ és $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból készült $1,00 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú törzsoldatok összemérésével készítettünk.

2.2. Alkalmazott mérési módszerek

2.2.1. UV-látható spektrofotometria

A kinon bomlásának, hidroxikinon képződésének folyamatát UV-látható spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk. A mérések 23 ± 1 °C-on folytak. A spektrumokat a WinASPECT szoftverrel irányított AJ SP S600 diódásoros spektrofotométerrel rögzítettük, melynek 2 fényforrása volt, egy deutérium- és egy halogénlámpa. A mérések során mindkettő párhuzamosan működött. A spektrumokat 180-1100 nm között vettük fel, bár a kiértékelésnél elegendő a 180-600 nm-ig tartó spektrumtartományt figyelembe venni. 1,00 cm úthosszú kvarcküvetében dolgoztunk, amit a küvetatartóba beépített kevertetővel kevertettünk.

Az oldat előzetes elbontásához 6 Wattos, 254/365 nm-es hullámhosszra képes UVP UVGL-58 UV-lámpát használtunk.

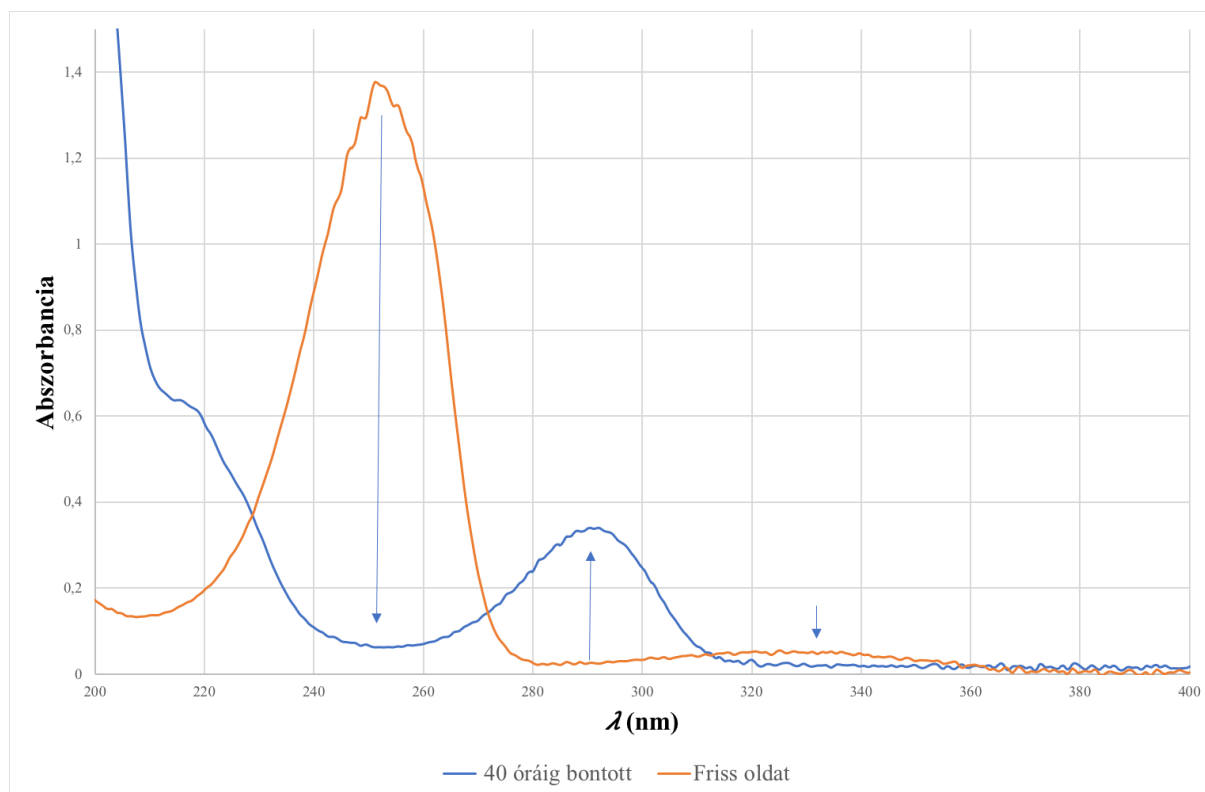
2.2.2. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetriás méréseknél $1,00 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaCl-oldatot használtunk háttélelektroliként. A méréseket megelőzően a „*glassy carbon*” munkaelektrodot $0,03 \mu\text{m}$ szemcseméretű alumínium-oxiddal políroztam. Az alkalmazott potenciosztát eDAQ ER466 integrált potenciosztát volt. A referenciaelektrodként ezüst/ezüst-klorid elektródot (3,5 M KCl töltőoldattal), ellenelektrodként platina rúdelektrodot alkalmaztam. Az elektrokémiai mérések során használt eszközök az eDAQ Pty. Ltd. Australia. cégtől származnak. A mérések paramétereit az adott mérési eredmények ismertetésénél adom meg.

3. Eredmények és értékelésük

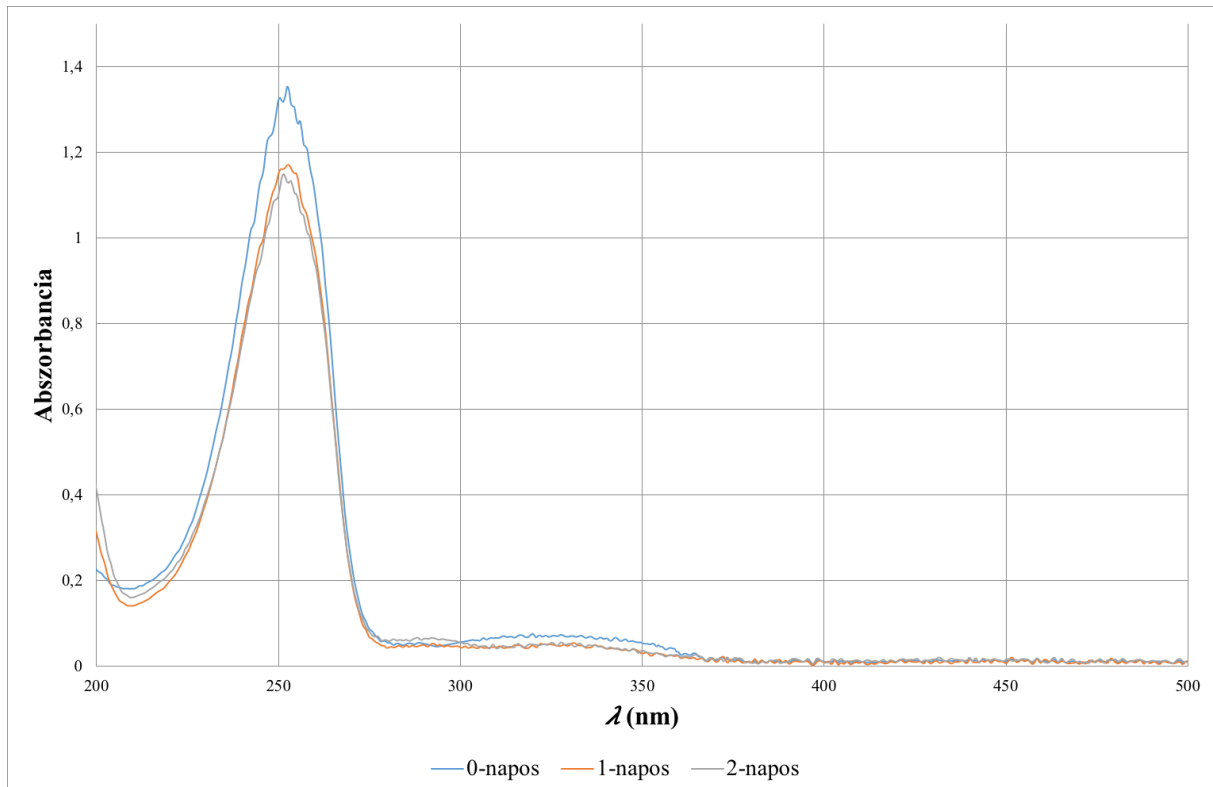
3.1. Az 1,4-benzokinon-származékok spektrumának a vizsgálata, valamint a fotokémiai bomlásuk

Először is felvettük a frissen készített 1,4-benzokinon-törzsoldat és egy UV-lámpával bontott oldat spektrumát (7. ábra) az abszorpciós maximumok meghatározásának céljából.

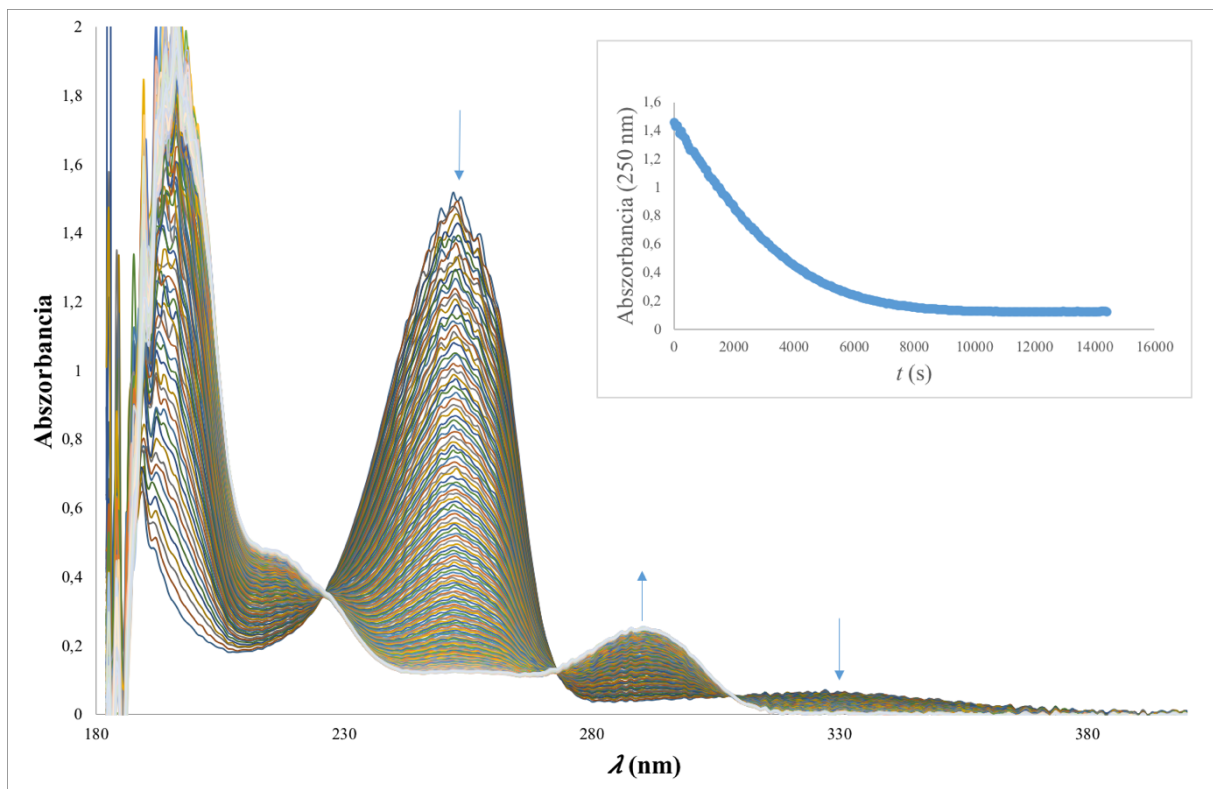


7. ábra: 0,1 mM koncentrációjú 1,4-benzokinon oldatának frissen és 40 órányi UV-fénnyel bontás után felvett spektruma

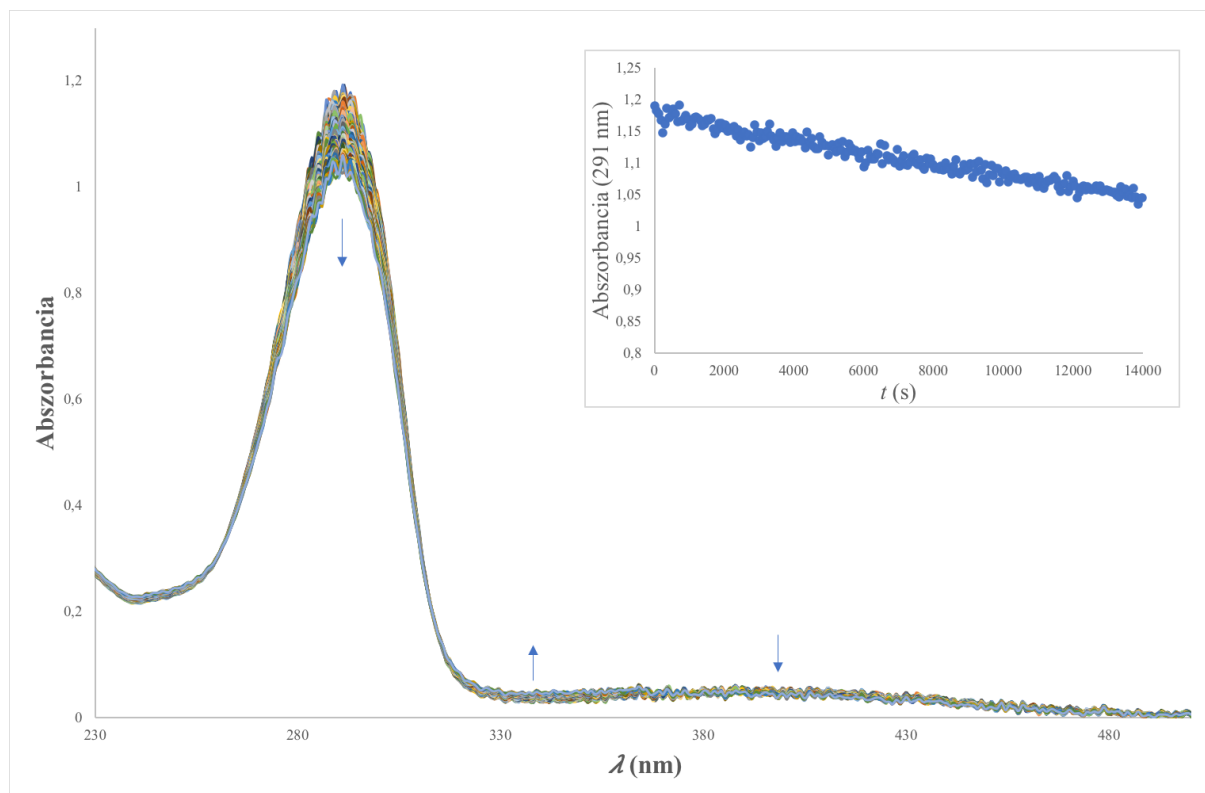
Ezt követően megvizsgáltuk a minta bomlásának tulajdonságait, sötétben két napig tárolt (8. ábra) és a spektrofotométer által indukált fotoreakciók mértékéből. Azt, hogy a spektrofotométer mennyire bontja el a mintánkat, két származék esetében (2-*terc*-butil-1,4-benzokinon: 9. ábra és 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon: 10. ábra) egy éjjelen át tartó méréssel néztük meg.



8. ábra: Sötétben tárolt 2-*tert*-butil-1,4-benzokinin törzsoldat stabilitása



9. ábra: 2-*tert*-butil-1,4-benzokinin fotobontása spektrofotométerrel és az abszorbancia csökkenésének követése 250 nm-en



10. ábra: 2,6-dimetoxi-1,4-benzokinon fotobontása spektrofotométerrel és az abszorbancia csökkenésének követése 291 nm-en

A kinetikai mérések esetleges korrekciójához megmértük a spektrofotométer hatását a mintára különböző integrálási idők (8, 16 és 32 ms) beállításával. A mérési adatok alapján kijelenthetjük, hogy a spektrofotométer a rövid mérés idő alatt is kis mértékben fotoreakciót indukál, emiatt a további kinetikai méréseket a lehetséges legkisebb integrálási idővel mértük, ezzel elhanyagolható mértékben rontva a jel/zaj viszonyon, viszont minimalizálva az indukált fotolízist. A mérések folyamán a rekeszt csak minden 10. másodpercben nyitotta ki a műszer 8 ms időtartamra.

A spektrumban azonosítottuk a származékok csúcsait: 250 nm-nél az 1,4-benzokinon, 295 nm-nél a hidrokinon abszorpciós maximuma található.

3.2. A hidrogén-peroxiddal lejátszódó reakció kinetikájának a vizsgálata

A kinon/hidrogén-peroxid reakció vizsgálatához a megfelelő összetételt úgy állapítottuk meg, hogy különböző koncentrációjú reaktánsoldatokat kevertünk összes, és félórás kinetikai méréseket végeztünk velük spektrofotométerben. A méréseknél egyrészt az volt a cél, hogy olyan koncentrációtartományt találjunk, ahol a reakció sebessége spektrofotometriásan lehetőleg nem túl hosszú idő alatt is jól követhető, valamint a reakció követéséhez használható abszorpciós csúcsok is jól mérhetőek (az abszorbancia 0,2 és 2 között van). Ezek eredményéből megállapítottuk, hogy 100-szoros hígítást igényel a 30 m/m%-os H₂O₂-törzsoldat, ugyanis a 10-szeres hígítású oldat spektruma 340 nm alatt még túl intenzív (abszorbancia, $A > 2$), így nem lehetett követni a 290 nm-es abszorpciós maximummal rendelkező 1,4-benzokinon jelét.

A kinon és hidrogén-peroxid között lejátszódó reakció sebességi egyenletének meghatározásához szükséges részrendek megállapításánál a 100-szoros hígítás elegendő volt a kezdeti sebességek 30 perces mérésekkel történő megállapításához.

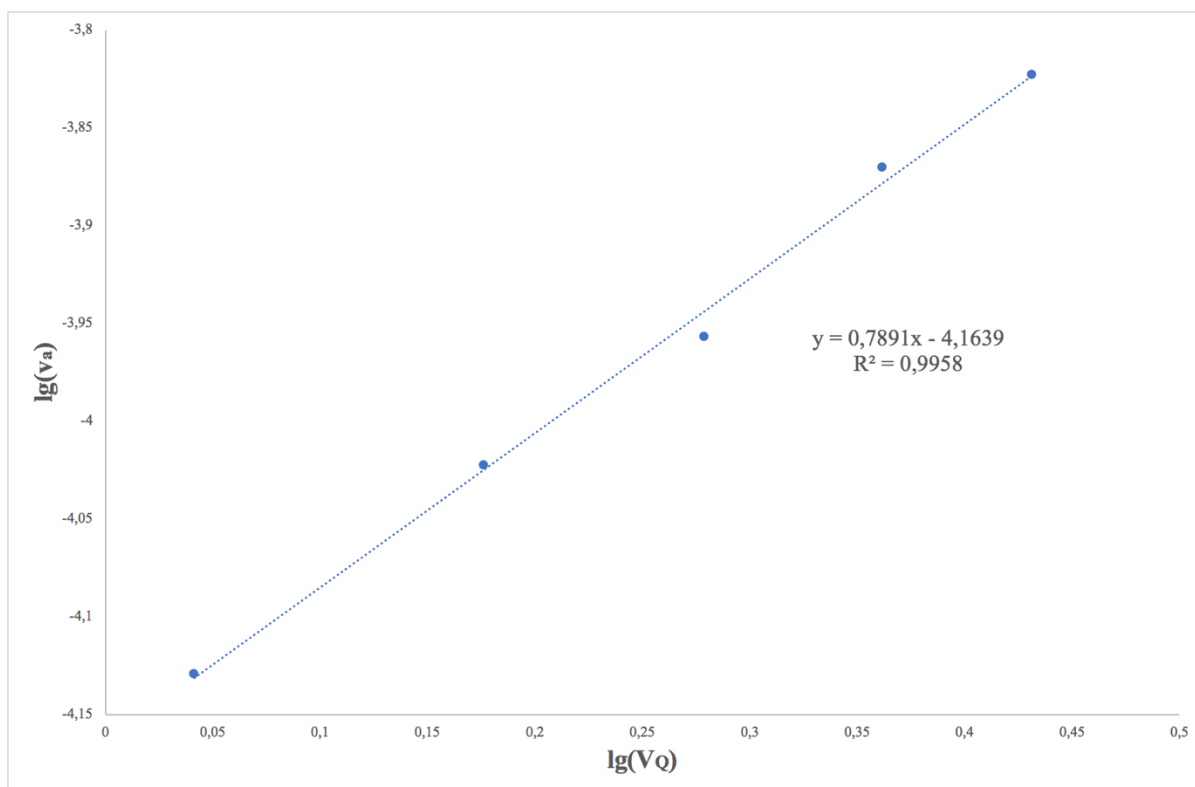
A kinetikai méréseknél a 2-*terc*-butil-1,4-benzokinon oxidációjához a 0,3 m/m%-os hidrogén-peroxid oldatot, foszfátpuffert, a puffer pH-jának a beállításához HCl- és NaOH-oldatokat használtunk, a küvetában az állandó térfogatot desztillált vízzel állítottuk be. A méréseket fél óráig végeztük 10 másodpercenkénti spektrumfelvétellel. A reakciónak az egyes reaktánsokra vonatkozó rendűségét a van't Hoff módszerrel (kezdeti sebességek módszerével) határoztuk meg. A mért kezdeti sebesség az abszorbanciaváltozás sebessége (dA/dt). Elégséges ennek az ismerete, mivel a Lambert-Beer-törvényben szereplő moláris abszorbancia értéke és a küvetta hossza minden esetben állandó, ebből kifolyólag csak a koncentrációváltozás befolyásolja a mért sebességet (dc/dt), és mivel ez egyenesen arányos a térfogattal, a linearizálás után kapott függvény meredeksége (részrend) azonos lesz, csak a számunkra lényegtelen tengelymetszet értéke fog különbözni. A lejátszódó reakciók kinetikáját a mért abszorbancia-idő görbék a 2-*terc*-butil-1,4-benzokinon abszorpciós maximumánál (250 nm) történő változás követésével értékeltük ki. A kinon-, a hidrogén-peroxid-koncentráció és a pH változtatásával a kinetikai mérésekből meghatározható az ezekre vonatkozó reakciórend.

A kinon rendűségének meghatározásakor az oldatban az állandó H⁺-ion koncentrációt pH = 7,02-es pufferrel biztosítottuk. A különböző kinonkoncentrációkat tartalmazó minták (V_Q [cm³] kinon törzsoldat; 0,3 cm³ puffer és 0,3 cm³ H₂O₂-oldatot tartalmaztak minden esetben desztillált vízzel 3,3 cm³ végtérfogatra feltöltve) kezdeti sebességének meghatározásával megadhatjuk a kinon részrendjét a sebességi egyenletben úgy, hogy a $[\lg(V_Q)] / [\lg(\text{kezdeti}$

sebesség)] függvényt ábrázoljuk (11. ábra), ennek a függvénynek a meredeksége adja meg az értékét.

2. táblázat: 2-*terc*-butil-1,4-benzokinon részrendjének meghatározása

V_Q (cm^3)	c_Q (mol/dm^3)	v_a (AU/s)
1,1	$8,18 \cdot 10^{-5}$	$7,42(6) \cdot 10^{-5}$
1,5	$6,97 \cdot 10^{-5}$	$9,49(7) \cdot 10^{-5}$
1,9	$5,76 \cdot 10^{-5}$	$1,10(1) \cdot 10^{-4}$
2,3	$4,55 \cdot 10^{-5}$	$1,34(1) \cdot 10^{-4}$
2,7	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$1,50(1) \cdot 10^{-4}$



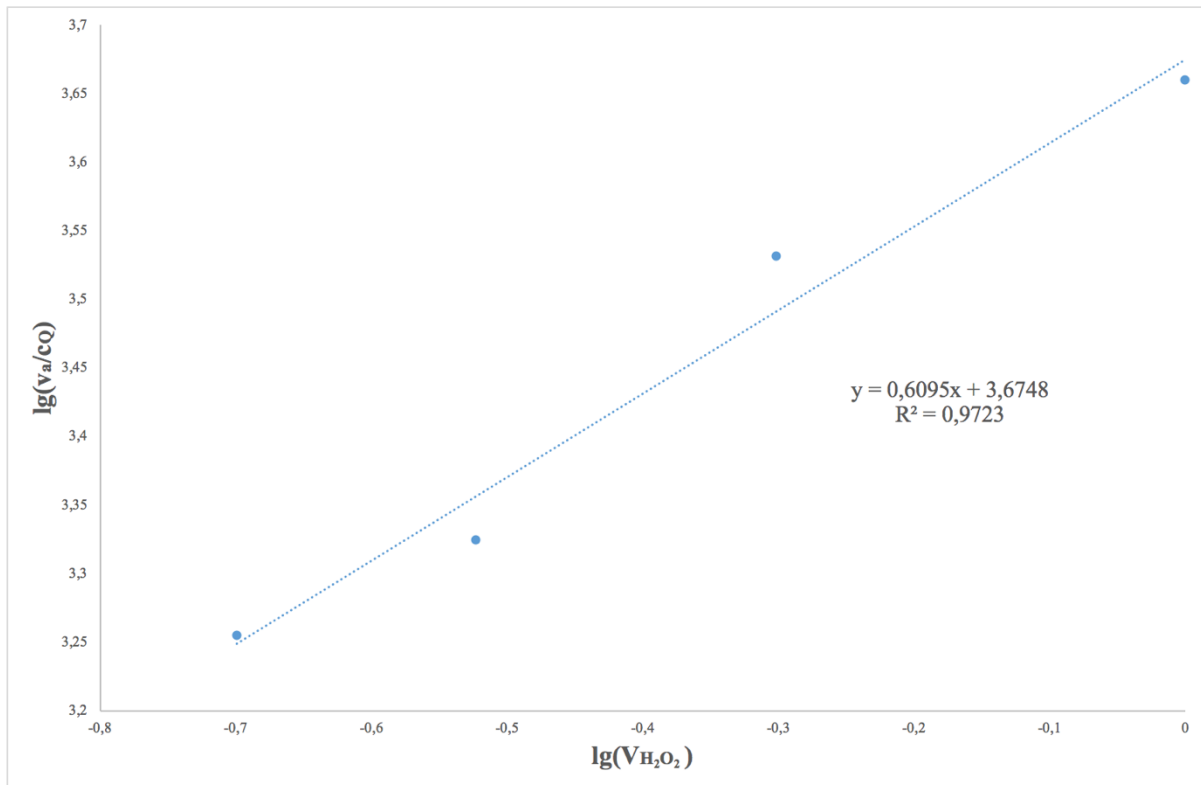
11. ábra: 2-*terc*-butil-1,4-benzokinon részrendjének meghatározása (V_Q : kinon-oldat térfogata [cm^3]; v_a : kezdeti sebesség [AU/s])

A hidrogén-peroxidra vonatkozó rendűséget a kinonéval azonos módon állapíthatjuk meg, a mintaelegyenben a H_2O_2 -koncentrációt változtatva. Az állandó $[\text{H}]^+$ -ion koncentrációt ebben az esetben is $0,3 \text{ cm}^3 \text{ pH} = 7,02$ -es pufferrel biztosítottuk. A mérések során a kinon koncentrációját

is változtattam, emiatt a $\lg[\text{kezdeti sebesség}/(c_Q)]$ -t kell a $\lg[V_{\text{H}_2\text{O}_2}]$ függvényében ábrázolni (12. ábra).

3. táblázat: Hidrogén-peroxid részrendjének meghatározása

$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (cm^3)	c_Q (mol/dm^3)	v_a (AU/s)	v_a/c_Q ($\text{AU dm}^3/\text{mol/s}$)
0,2	$7,56 \cdot 10^{-5}$	$1,50(1) \cdot 10^{-4}$	1,84
0,3	$6,06 \cdot 10^{-5}$	$1,72(2) \cdot 10^{-4}$	2,11
0,5	$8,18 \cdot 10^{-5}$	$2,57(3) \cdot 10^{-4}$	3,40
1,0	$8,18 \cdot 10^{-5}$	$2,76(9) \cdot 10^{-4}$	4,57

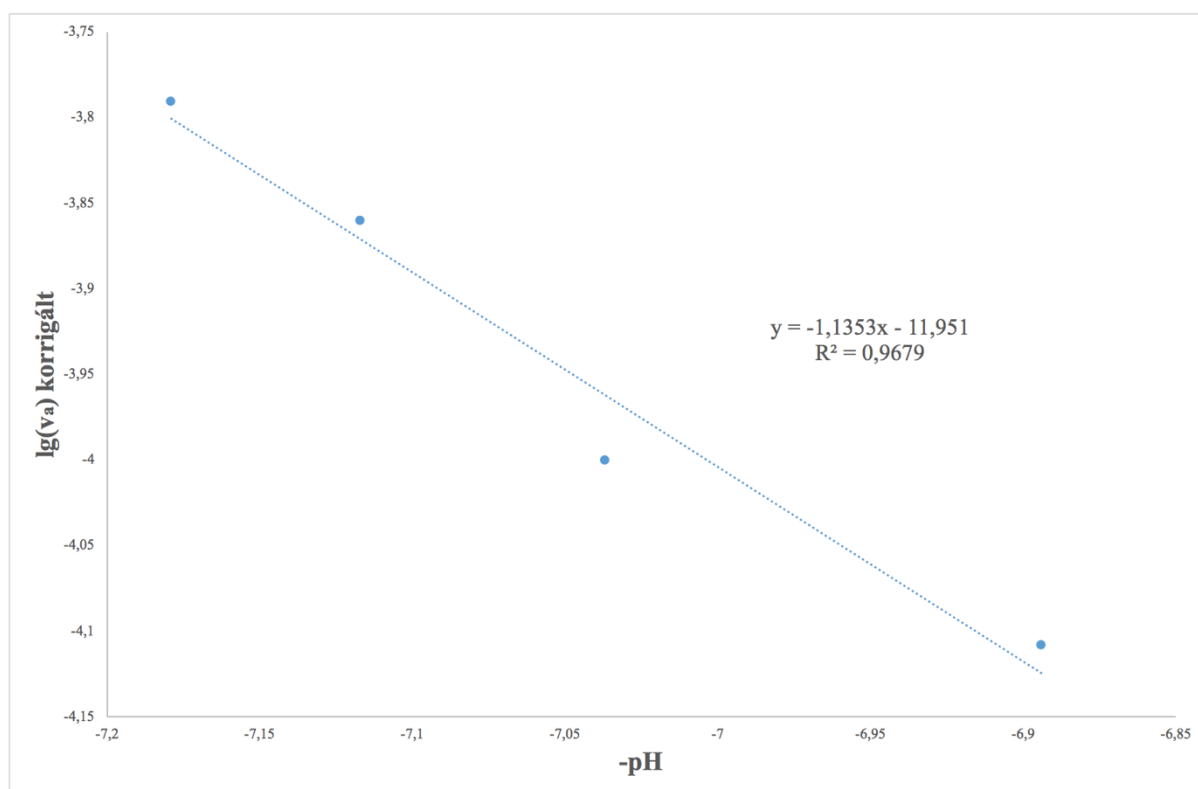


12. ábra: H_2O_2 részrendjének meghatározása ($V_{\text{H}_2\text{O}_2}$: hidrogén-peroxid-oldat térfogata [cm^3]; v_a/c_Q : kezdeti sebesség/kinonkoncentráció [$\text{AU dm}^3/\text{mol/s}$])

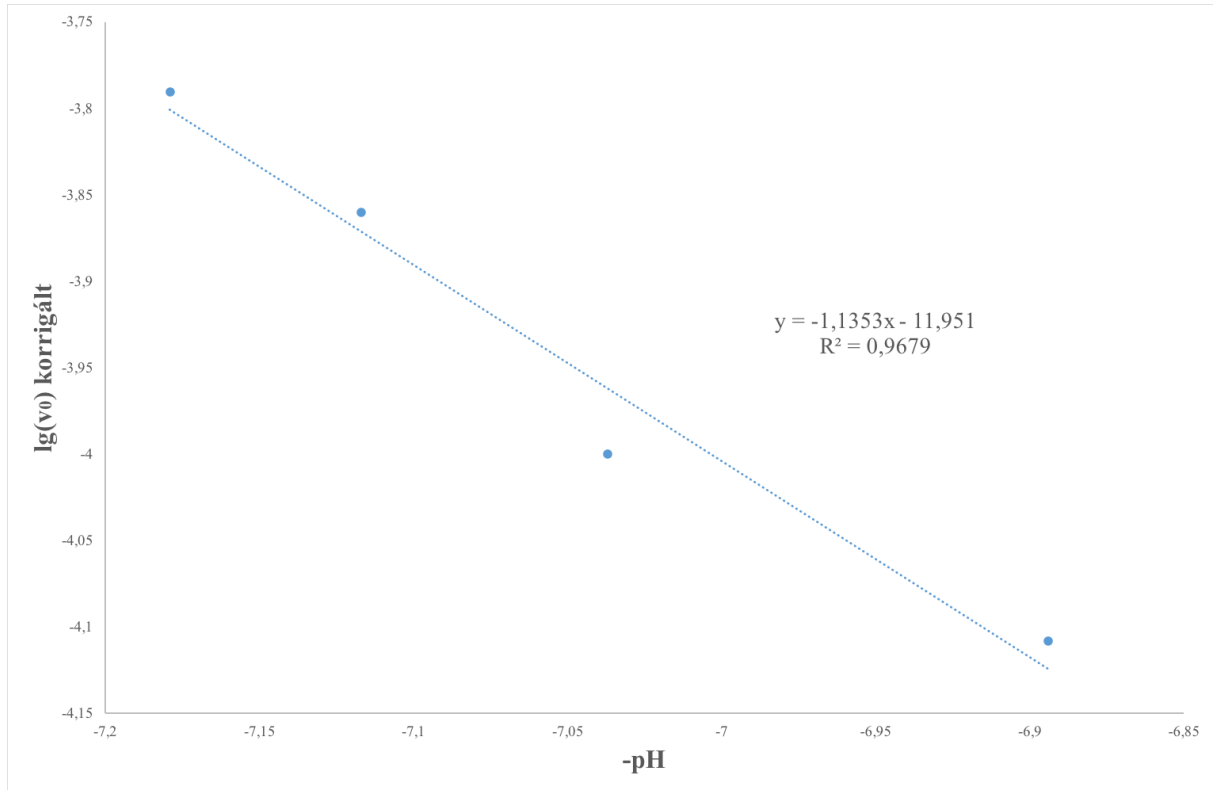
A H^+ -ion rendűségét is azonos módon lehet meghatározni az előbbi két esetben leírt állandó oldat összetétel mellett ($V_Q = 2,7 \text{ cm}^3$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,3 \text{ cm}^3$, $V_{\text{puffer}} = 0,3 \text{ cm}^3$) a puffer pH-jának változtatásával. Itt a $[\lg(\text{kezdeti sebesség})]$ ábrázoljuk a $-\text{pH}$ függvényében (13. ábra).

4. táblázat: Hidrogénion részrendjének meghatározása

pH	ν_a (AU/s)
7,179	$2,06(2) \cdot 10^{-4}$
7,117	$1,82(2) \cdot 10^{-4}$
7,037	$1,44(2) \cdot 10^{-4}$
6,894	$1,22(2) \cdot 10^{-4}$

**13. ábra: Hidrogénion részrendjének meghatározása (ν_a : kezdeti sebesség [AU/s])**

A mérések alapján a reakció 0,79-ed rendű kinonra és 0,61-es rendű hidrogén-peroxidra, $-0,82$ -ed rendű hidrogénion-koncentrációra nézve. A szakirodalomból korábbról ismert, hogy elsőrendű kinonra és H_2O_2 -ra, negatív elsőrendű $[H^+]$ -ra. Ezekről az értékektől való eltérést a méréseimben az indukált fotoreakció okozza. A lehetséges korrigáláshoz a korábban említett spektrofotométer által indukált fotolízis kezdeti sebességét használtam, amely értéke kissé intuitívan, de az elv szemléltetésére alkalmas módon meghatározva $4,4 \cdot 10^{-5}$ AU/s lett. Ezt az értéket a hidrogén-peroxid és hidrogénion részrendek meghatározásához mért kezdeti sebességekből kivontam, ezzel a hidrogén-peroxid részrendje 0,61-ről 0,82(2)-re, a hidrogénion részrendje $-1,1(2)$ -re nőtt.



14. ábra: Hidrogénion részrendjének meghatározása az indukált fotoreakció sebességével korrigálva (v_a : korrigált kezdeti sebesség [AU/s])

A kinon részrendjénél értelemeszerűen azért nem érdemes figyelembe venni, mert ott a mérések folyamán a kinon koncentrációjával a fotoreakció sebessége is változott. Bár a meghatározás nem túl pontos (a szórás figyelembevételével kis mértékben javítható), a tendenciát szépen mutatja. Ez alapján kijelenthetjük, hogy az általunk vizsgált származék reakciókinetikájára szintén igaz a már irodalmi adatokból is megtalálható sebességi egyenlet:

$$v_0 = k[Q]^1[H_2O_2]^1[H^+]^{-1} \quad (5)$$

A meghatározott kezdeti sebességek és a hozzájuk tartozó elegyek ismert összetételének segítségével kiszámoltam a reakciósebességi állandót (k). A reakciósebességet (v_0) esetünkben a kezdeti sebesség (v_a), az abszorbanciaváltozás jelenti az idő függvényében:

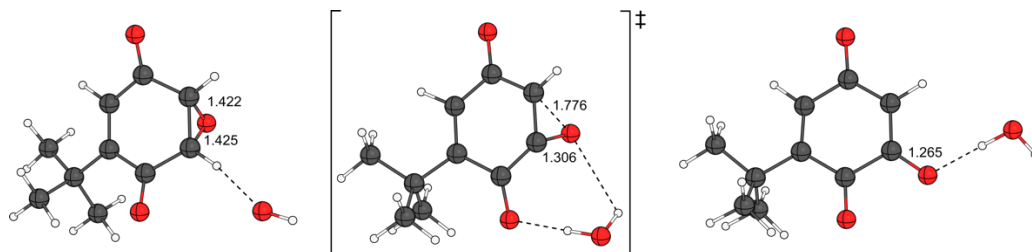
$$v_a = \frac{dA}{dt} \quad (6)$$

Ebből a moláris abszorpciós koefficienssel (ε) és az úthosszal (ℓ) történő osztás a Lambert-Beer-törvény értelmében koncentrációváltozást eredményez az idő függvényében (v_0). A kísérleteim során meghatározott moláris abszorpciós koefficiens értéke a 2-*terc*-butil-1,4-benzokinonra $15640 \text{ dm}^3/\text{mol}/\text{cm}$.

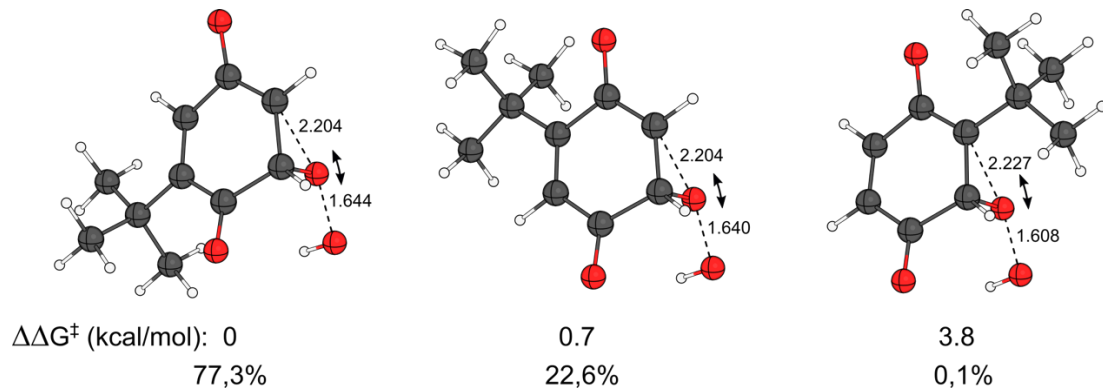
$$v_0 = \frac{dc}{dt} = \frac{dA}{dt \varepsilon \ell} = k[Q]^1[H_2O_2]^1[H^+]^{-1} \quad (7)$$

Az egyenletek segítségével kapott reakciósebességi állandó értéke $1,3(1) \cdot 10^{-9} \text{ 1/s}$ lett. Ez a korábbi szakirodalomban meghatározott, kémiaiilag a szubsztituens miatt igen hasonló tulajdonságú 2-metil-1,4-benzokinon $3,46(1) \cdot 10^{-9} \text{ 1/s}$ értékű reakciósebességi állandójához igen közel esik, ezzel igazolva ennek helyességét.

Az alkalmazott mérési módszerek nem tették lehetővé annak a meghatározását, hogy a hidroxidion hányadik szénatomon kapcsolódott, ennek meghatározására Kégl Tamás által elvégzett DFT-számolások, névszerint a M06-L/def2-TZVP, SMD solvatációs modell alkalmazása tette lehetővé, melynek eredményei a következők lettek (15., 16. ábrák):



15. ábra: A sebességhatározó lépés mechanizmusa 2-*terc*-butil-1,4-benzokinon esetében



16. ábra: A keletkező 2-hidroxi-*tert*-butil-1,4-benzokinin; 3-hidroxi-*tert*-butil-1,4-benzokinin és 5-hidroxi-*tert*-butil-1,4-benzokinin százalékos aránya a szelektivitást meghatározó lépéshez vezető átmeneti állapotok alapján

A számolási eredmények (melyek egy számunkra fontos részét a 16. ábra tartalmazza) alapján megállapítható, hogy a 2-hidroxi-6-*tert*-butil-1,4-benzokinin a főtermék (77,3%), de emellett a 2-hidroxi-5-*tert*-butil-1,4-benzokinin is képződik.

Kinetikai kontroll esetén két termék arányának meghatározására az alábbi egyenlet használható:

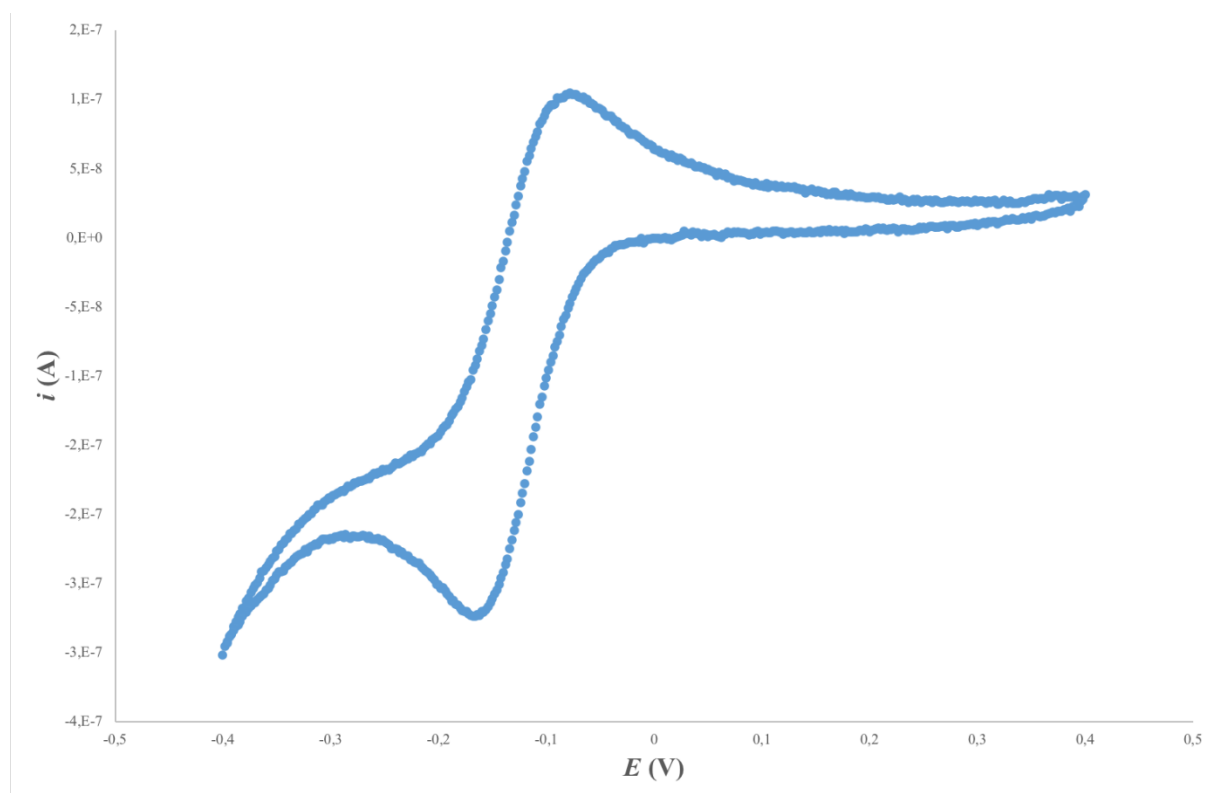
$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\sum_i k_{1,i}}{\sum_j k_{2,j}} = \frac{\sum_i e^{-\Delta G_{1,i}/RT}}{\sum_j e^{-\Delta G_{2,j}/RT}} = e^{-\Delta\Delta G^\ddagger/RT} \quad (5)$$

További következtetés a kísérletek alapján, hogy a hidroxi-kinon kialakulását felgyorsítja, ha a benzokinin elektronszívó tulajdonságú szubsztituenst tartalmaz. [14]

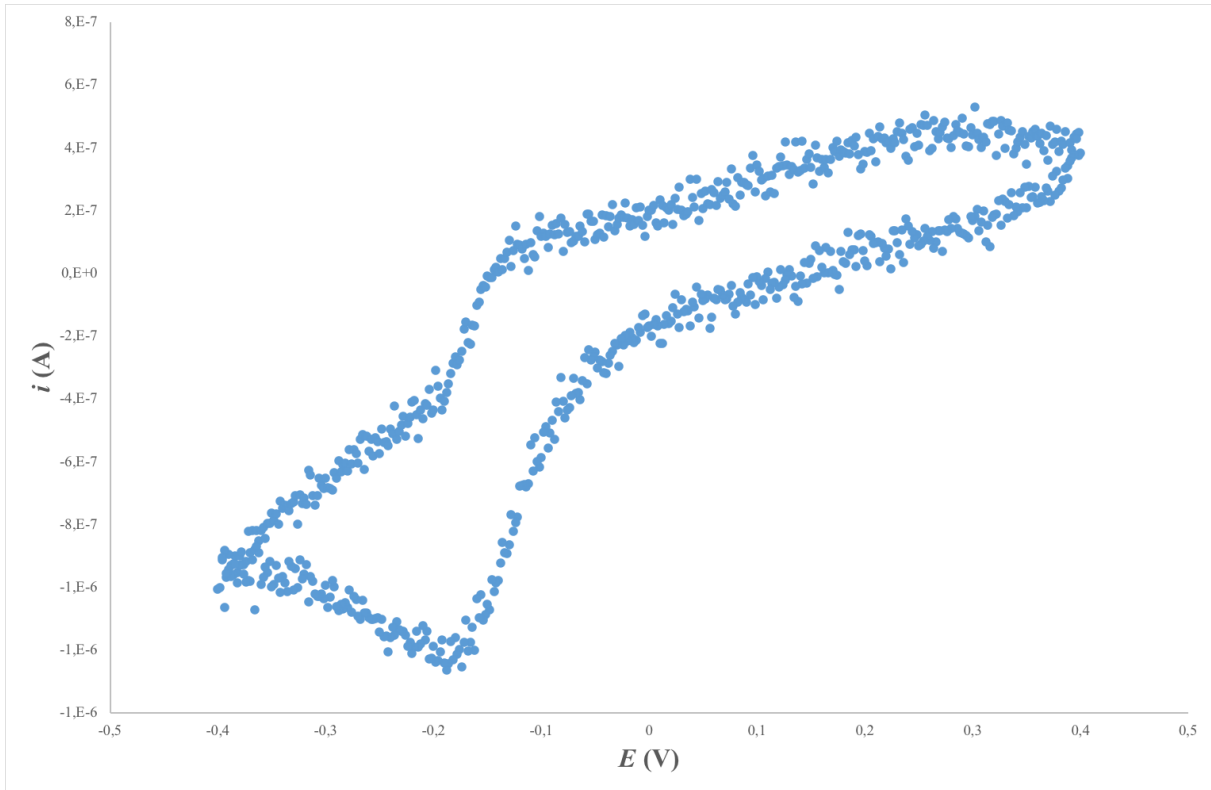
3.3. Az 1,4-benzokinon-származékok redoxisajáságai vizes oldatban

A méréseket háromelektrodos rendszerrel végeztük, *glassy carbon* vagy Pt munkaelektróddal, Pt segédelektróddal és Ag/AgCl referenciaelektróddal. Puffereletlen, 1,00 mol/dm³ koncentrációjú NaCl-oldatot, mint háttélektrolitot tartalmazó közegben dolgoztunk. A potenciált -400 és 400 mV között változtattuk, a voltammogramokat 50 mV/s sebességgel vettük fel.

Összehasonlító mérést végeztünk a kétféle munkaelektrod között (0,100 mmol/dm³ koncentrációjú 1,4-benzokinon törzsoldat 1,00 mol/dm³ koncentrációjú NaCl háttélektrolitban). A felvett voltammogramok között látványos különbség van, a zaj sokkal kisebb a *glassy carbon* elektród esetén, egyértelműbb az anódos és katódos csúcs, az érzékenysége is sokkal jobb, mint a Pt-elektrodé. A *glassy carbon* elektróddal a 0,0100 mmol/dm³ koncentrációjú oldat (17. ábra) is jól mérhető, míg a Pt munkaelektroddal (18. ábra) hosszas előkészítés után is meglehetősen nehézkes kiértékelhető voltammogramot kapni. Ezek alapján a további méréseket a *glassy carbon* elektróddal mértünk.



17. ábra: 0,1 mM-os 1,4-benzokinon oldat *glassy carbon* munkaelektroddal mért voltammogramja



18. ábra: 0,1 mM-os 1,4-benzokinon oldat platina munkaelektroddal mért voltammogramja

A benzokinon/hidrokinon redoxrendszer két egyelektronos átmenete a voltammogramokon egyetlen kételektronos átmenetnek látszik, csak egy anódos-katódos csúcspár jelenik meg. Ez azzal magyarázható (lásd 4. ábra), hogy a kinon/szemikinon rendszer formálpotenciálja (E_1') kisebb, mint a szemikinon/hidrokinon rendszeré (E_2'), így a kialakult szemikinon azonnal továbbredukálódik hidrokinonná, emiatt a két elektrontranszfer nem detektálható külön-külön. Ilyen esetben elektrokémiai pásztázó alagútmikroszkóp segítségével lehetne a két elektrontranszfert egymástól elkülönülve detektálni. [21]

Meghatároztuk a 1,4-benzokinon mellett egy elektronszívó és egy elektronküldő szubsztituenst tartalmazó 1,4-benzokinon származék féllépcsőpotenciálját ($E_{1/2}$), és ebből a formálpotenciál (E_0) értékét is.

A féllépcsőpotenciált az alábbi egyenlet alapján számítottuk:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (8)$$

ahol E_{pa} az anódos, E_{pc} a katódos csúcspotenciál. A formálpotenciált (E_0) a normál hidrogénelektrodra vonatkoztatva adtuk meg. Az Ag/AgCl referenciaelektrod potenciálja a normál hidrogénelektrodra vonatkoztatva 25 °C-on 0,209 V. Ekkor $E_0 = E_{1/2} + E_{Ag/AgCl}^0$.

Az elektronszívó szubsztituens tartalmazó származék a 2-klór-1,4-benzokinon, az elektronküldő csoporttal szubsztituált pedig a 2-metil-1,4-benzokinon volt. A mérés célja, hogy megállapítsuk a szubsztituensek hatását a formálpotenciálra.

5. táblázat: Kinonszármazékok ciklikus voltammetriás mérései

	2-klór-1,4-benzokinon		1,4-benzokinon		2-metil-1,4-benzokinon	
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
	-0,034	-0,080	-0,064	-0,172	-0,126	-0,232
	-0,050	-0,058	-0,076	-0,166	-0,122	-0,236
	-0,046	-0,064	-0,052	-0,186	-0,142	-0,242
	-0,040	-0,056	-0,074	-0,168	-0,136	-0,246
átlag	-0,043	-0,065	-0,067	-0,173	-0,132	-0,239
szórás	0,007	0,011	0,011	0,009	0,009	0,006
$E_{1/2}$ (V)	-0,054		-0,120		-0,185	
E_0 (V)	0,156		0,090		0,024	
$E_{0, pH=5,1}$ (V) irodalmi adatok [14]	0,188		0,12		0,059	

Megállapíthatjuk, hogy az elektronküldő szubsztituens, mivel növeli a gyűrű elektronsűrűségét, erősebb redukálószerre teszi a kinont, ezáltal csökkenti a formálpotenciált, míg az elektronszívó szubsztituens növeli a szubsztituálatlan kinon formálpotenciáljához képest az értéket. Az irodalomban megtalálható értékektől való eltérést az okozza, hogy míg azokat pH-kontrollált (pH=5,1) körülmények között mérték, én semleges, nem pufferelt közegben dolgoztam. A pH befolyásolja a formálpotenciál értékét. Az irodalmi adatokhoz képest az én eredményeim átlagosan 0,032 V-tal tértek el, ezt a pH hatásával magyarázzuk.

4. Összefoglalás

Napjainkra evidenciának számít, hogy a különféle kinonszármazékok fontos szerepet töltenek be a biológiai rendszerekben, főként a redoxi rendszerek elektrontranszportjában. Mivel a végső soron RFB kifejlesztésével foglalkozó kutatás céljának (fényenergia elektromos energiává történő átalakítása) elsősorban a redoxi mediátor sajátosságú vegyületek felelnek meg, ezért természetes folyamatok nyomán kezdtek vizsgálandni, keresve a potenciális megoldási lehetőségeket. Dolgozatom eredményeit elsősorban mérések útján állítottam elő, ezért a dolgozat keretét a UV-látható spektrofotometria és a ciklikus voltammetria témakörei alkotják. Munkám során a kinonszármazékokkal összefüggő mérések és a már meglévő jelentős adatbázis alapján próbáltam meg bővíteni azt.

Méréseim során a kinon-hidrokinon redoxirendszer tulajdonságait vizsgáltam két analitikai módszer, ciklikus voltammetria és spektrofotometria segítségével egy megadott származék, a 2-*terc*-butil-1,4-benzokinon esetében. A választás azért erre a származéokra esett, mert a szakdolgozat mérései alapjául szolgáló korábbi szaktudományos közleményekben ezidáig nem szerepelt.

Spektrofotometria segítségével a kinon/hidrogén-peroxid reakció kinetikáját követtem figyelemmel. Először meghatároztam az ideális reakciókörülményeket a jól követhető, lehetőleg nem túl hosszú ideig tartó mérések kivitelezéséhez. Majd ezen paraméterek ismeretében meghatároztam a sebességi egyenletet, melyben a fotoindukciós hatást félkvantitatív módon korrigálni tudtam. A komponensek rendűségét a kezdeti sebességek módszerének alkalmazásával határoztam meg. Ennek eredményeként a részrendek az alábbiak lettek: hidrogénionra negatív elsőrendű, kinonra és hidrogén-peroxidra pedig elsőrendű a reakció. Az ezek alapján kiszámolt sebességi együttható értéke ($k = 1,3(1) \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$) is jó egyezést mutat a korábbi szakirodalmi értékekkel.

Ciklikus voltammetriával a kinonszármazékok eltérő induktív effektusú ($\pm I$) szubsztituenseinek hatását mértem a redoxirendszer formálpotenciáljára. Az eredmények alapján megállapítható, hogy míg az elektronküldő ($+I$) sajátosságú szubsztituens csökkenti, addig az elektronszívó ($-I$) növeli a formálpotenciál értékét.

5. Köszönetnyilvánítás:

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Dr. Ósz Katalinnak, a szakmai segítségéért és emberi támogatásáért, amelynek köszönhetően ez a szakdolgozat létrejöhett.

Továbbá köszönet illeti Prof. Dr. Kégl Tamást, aki saját eredményeinek megosztásával értékesebbé és színesebbé tette a munkámat.

Köszönöm Dr. Kiss Andrásnak az elektrokémiai részben nyújtott hasznos segítségét.

Végül szeretném megköszönni az Általános és Fizikai Kémia és a Szervetlen Kémia Tanszéknek, hogy a munkámhoz szükséges műszereket és eszközöket, valamint a méréshez szükséges teret és szakmai légkört biztosították.

6. Irodalomjegyzék

- ¹ P. Guin, S. Das, P. C. Mandal, *Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review*, International Journal of Electrochemistry (2011) Article ID 816202
<https://doi.org/10.4061/2011/816202>
- ² S. Tsujimura, A. Wadano, K. Kano, T. Ikeda, *Photosynthetic bioelectrochemical cell utilizing cyanobacteria and water-generating oxidase*, Enzyme and Microbial Technology 29 (2001) 225-231.
[https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(01\)00374-X](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00374-X)
- ³ D. G. Kwabi, K. Lin, Y. Ji, E. F. Kerr, M.-A. Goulet, D. De Porcellinis, D. P. Tabor, D.A. Pollack, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12*, Joule 9 (2018) 1894-1906.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.005>
- ⁴ G. Lente, J.H. Espenson, *Photoreduction of 2,6-dichloroquinone in aqueous solution: Use of a diode array spectrophotometer concurrently to drive and detect a photochemical reaction*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163 (2004) 249–258.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.005>
- ⁵ L. Valkai, A. Marton, A. K. Horváth, *Some physical parameters influencing the comprehensive evaluation of kinetic data in photochemical reactions and its application in the periodate-chemistry*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 388 (2020) 112021
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112021>
- ⁶ É. Józsa, *1,4-benzokinon-származékok fotokémiai és redoxisajátosságai*, Doktori értekezés, Debreceni Egyetem (2014)
<https://dea.lib.unideb.hu/dea/handle/2437/196547>
- ⁷ I. Abraham, R. Joshi, P. Pardasani, R.T. Pardasani, *Recent advances in 1,4-benzoquinone chemistry*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 22 (2011) 385-421.
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000300002>
- ⁸ K. C. Kurien, P. A. Robins, *Photolysis of aqueous solutions of p-benzoquinone: a spectrophotometric investigation*, Journal of the Chemical Society B: Physical Organic (1970) 855-859.
<https://doi.org/10.1039/J29700000855>

- ⁹ J. Q. Chambers, *Electrochemistry of quinones. The Quinonoid Compounds: Vol. 1, Ch. 12*, pp. 719–757, Wiley, New York (1988).
<https://doi.org/10.1002/9780470772119.ch12>
- ¹⁰ D. Gan, *Aqueous photochemistry of 1,4-benzoquinones and their possible role in the photochemistry of natural organic matter*, Doktori értekezés, University of Maryland (2005).
<https://drum.lib.umd.edu/bitstream/handle/1903/2180/umi-umd-2169.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- ¹¹ A. Pochon, P. P. Vaughan, D. Gan, P. Vath, N. V. Blough, D. E. Falvey, *Photochemical Oxidation of Water by 2-Methyl-1,4-benzoquinone: Evidence against the Formation of Free Hydroxyl Radical*, *The Journal of Physical Chemistry A* 169 (2002) 2889-2894.
<https://doi.org/10.1021/jp012856b>
- ¹² É. Józsa, V. Kiss, K. Ösz, *Photochemical processes of 1,4-benzoquinones in aqueous medium*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 360 (2018) 166-173.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.024>
- ¹³ G. Lente, J. H. Espenson, *A kinetic study of the early steps in the oxidation of chlorophenols by hydrogen peroxide catalyzed by a water-soluble iron(iii) porphyrin*, *New Journal of Chemistry* 28 (2004) 847-852.
<https://doi.org/10.1039/B400482E>
- ¹⁴ É. Józsa, M. Purgel, M. Bihari, P. P. Fehér, G. Sustyák, B. Várnagy, V. Kiss, E. Ladó, K. Ösz, *Kinetic studies of hydroxyquinone formation from water soluble benzoquinones, Supplementary information*, *New Journal of Chemistry* 38 (2014) 588-597.
<https://doi.org/10.1039/C3NJ01274C>
- ¹⁵ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York (1980).
- ¹⁶ M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, *Progress in Flow Battery Research and Development*, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) R55-R79.
<https://doi.org/10.1149/1.3599565>
- ¹⁷ M. Bartolozzi, *Development of redox flow batteries. A historical bibliography*, *Journal of Power Sources* 27 (1989) 219-234.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80037-0](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80037-0)

- ¹⁸ H. Nohl, W. Jordan, R. J. Youngman, *Quinones in Biology: Functions in electron transfer and oxygen activation*, *Advances in Free Radical Biology & Medicine* 2 (1986) 211-279.
[https://doi.org/10.1016/S8755-9668\(86\)80030-8](https://doi.org/10.1016/S8755-9668(86)80030-8)
- ¹⁹ D. G. Kwabi, K. Lin, Y. Ji, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12*, *Joule* 2 (2018) 1894-1906.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.005>
- ²⁰ I. Fábrián, G. Lente, *Light-induced multistep redox reactions: The diode-array spectrophotometer as a photoreactor*, *Pure and Applied Chemistry* 82 (2010) 1957-1973.
<https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-11-16>
- ²¹ P. Petrangolini, A. Alessandrini, P. Facci, *Hydroquinone-Benzoquinone Redox Couple as a Versatile Element for Molecular Electronics*, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 17451-17461.
<https://doi.org/10.1021/jp405516z>

DU MELLÉKLET 6.5.

**NYILATKOZAT
az írásmű eredetiségéről**

(PTE SZMSZ 5. sz. mellékletének 14/1. számú melléklete alapján)

Alulírott Jenei Laura Barbara, NEPTUN kód: TUR9GT, büntetőjogi felelősségem tudatában kijelentem, hogy az „1,4-Benzokinon-származékok redoxi- és fotokémiai sajátosságai” című írásomban foglaltak saját, önálló munkám eredményei, ennek elkészítéséhez kizárólag a hivatkozott forrásokat (szakirodalom, eszközök stb.) használtam fel, írásomat a Pécsi Tudományegyetem vonatkozó szabályzatainak betartásával készítettem. Tudomásul veszem, hogy a szerzői jogi szabályok betartását a Pécsi Tudományegyetem plágiumkereső rendszeren keresztül ellenőrizheti.

Pécs, 2020 év május hó 10. nap


.....
hallgató aláírása